

TENT COOPERATION TRE Y

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)	
International application No. PCT/EP99/07085	Applicant's or agent's file reference 1998/G021 PCT
International filing date (day/month/year) 23 September 1999 (23.09.99)	Priority date (day/month/year) 25 September 1998 (25.09.98)
Applicant EHLERS, Jens et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

17 April 2000 (17.04.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

S. Mafla

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TICONA GMBH
 Patent- und Lizenzabteilung
 Lyoner Strasse 38
 D-60528 Frankfurt am Main
 ALLEMAGNE

RECEIVED
 AUG 20 2001
 TC 1700

Date of mailing (day/month/year) 30 May 2001 (30.05.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 1998/G021 PCT	
International application No. PCT/EP99/07085	International filing date (day/month/year) 23-September 1999 (23.09.99)
Applicant TICONA GMBH et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

AU, CA, CN, JP, KP, KR, NZ, PL, US

Ticona GmbH / Patente

JUN 1 2001

☐ WW.
☐ ablegen
☐ Vert. wie Vorg. / angegeb.

AU	CL	HU
----	----	----

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AP, EA, EP, AE, AL, AM, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KG, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZA, OA

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Zakaria EL KHODARY Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

TICONA GMBH
Patent- und Lizenzabteilung
Lyoner Strasse 38
D-60528 Frankfurt am Main
ALLEMAGNE

Ticona GmbH / Patente

14. APR. 2000

☐ WV.

☒ ablegen PCT-144

☐ Vert. wie Vorg./angegab.

AU

LV

ZI

Ticona

- Datenerfassung -

Eingabe:

PUB.

von:

06.04.00

IMPORTANT NOTICE

Date of mailing (day/month/year) 06 April 2000 (06.04.00)		
Applicant's or agent's file reference 1998/G021 PCT		
International application No. PCT/EP99/07085	International filing date (day/month/year) 23 September 1999 (23.09.99)	Priority date (day/month/year) 25 September 1998 (25.09.98)
Applicant TICONA GMBH et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CN,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE,AL,AM,AP,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CU,CZ,EA,EE,EP,GD,GE,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KG,KZ,LC,
LK,LR,LT,LV,MD,MG,MK,MN,MX,NO,NZ,OA,PL,RO,RU,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UZ,VN,YU,
ZA

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
06 April 2000 (06.04.00) under No. WO 00/18809

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

19-03-2000

PCT/EP99/07085

DESC

Tic98/G021/WO

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines Polymers

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators ein neues Polymer sowie ein Verfahren zur Herstellung des Polymers.

- 5 Bei der Verarbeitung wird Polyethylen meist aufgeschmolzen und zu einem kompakten Formkörper geformt. Aus wirtschaftlicher Sicht ist hierbei stets die Verwendung eines möglichst kompakten Polymers wünschenswert. Deutlich wird dieses Ziel insbesondere bei der Herstellung und Verwendung von ultrahochmolekularem Polyethylen. Dies wird im Stand der Technik in JP-A-
10 07041514, JP-A-06179720, EP-A-574153, JP-A-05070519 beschrieben.

- Füllstoffe werden überwiegend in der Schmelze des Polymeren homogen verteilt. Ist dies aus verarbeitungstechnischer Sicht unmöglich, so bietet sich die Verwendung von Polymer mit irregulärer Struktur an. Als physikalisch leicht zugängliches Maß für die Korn- und Pulvermorphologie kann dabei die
15 Schüttdichte des Polymeren herangezogen werden. So wird in JP-A-59120423 die Verwendung von mit Graphit gefülltem UHMW-PE beschrieben. Vorteilhaft ist hier die Verwendung von UHMW-PE mit einer Schüttdichte von weniger als 0.25 g/ccm.

- Bekannt ist zudem die Verarbeitung von UHMW-PE unter geringem Druck zu
20 porösen Halb- und Fertigzeugen. Für die Anwendung von Filterelementen ist ein geringer Druckverlust erforderlich. Auch hier ist eine irreguläre Struktur des Sinterwerkstoffs UHMW-PE sehr hilfreich; vgl. JP-A-09003236, JP-A-09001633.

- Bei der Herstellung von Filterelementen treten beide Anforderungen gepaart auf. Aus EP-A-0 554 223 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Filtereinheit bekannt.
25 Die Morphologie und niedrige Schüttdichte des Binders und der Aktivkohle sind aufeinander abgestimmt. Durch die hohe Viskosität des Binders ist eine geringere Festigkeit der erhaltenen Filtereinheit gegeben.

Aus US-A-4,753,728 ist ein Aktivkohle-Filterblock bekannt, der Aktivkohle-Partikeln enthält, die durch ein Polymer zu einem Filterblock gebunden sind. Das Polymer weist einen Schmelzindex von weniger als etwa 1 gram pro 10 Minuten auf, bestimmt durch ASTM D 1238 bei 190 °C und 15 Kilogramm Ladung. Das Polymer wird bei erhöhter Temperatur klebrig. Das Polymer wird nicht genügend flüssig, um im wesentlichen die Aktivkohle-Partikel zu befeuchten. Es wird ein kommerziell erhältliches Polymer GUR® 212 offenbart, das einen Schmelzindex von weniger als <0.1 gram pro 10 Minuten aufweist, bestimmt durch ASTM D 1238 bei 190 °C und 15 Kilogramm Ladung und ein ultrahoch molekulares Polyethylen ist.

Aus EP-A-0 792 673 ist ein Binder zur Herstellung von Filtern nach der Extrusionstechnik bekannt. Der Binder hat eine sehr hohe Fließfähigkeit und weist eine inhomogene Verteilung auf. Die inhomogene Verteilung im Gemisch führt zu einem brüchigen Produkt. Daneben kommt es zur der Oberfläche der Aktivkohle durch den Binder. Die Folge ist eine Abnahme der Filterkapazität.

Neben der Molmasse und der Morphologie ist zudem die Korngröße des Polymeren auf den Füllstoff abzustimmen, um eine homogene Mischung zu ermöglichen und Entmischungen während der Verarbeitung der pulverförmigen Mischungen zu vermindern.

Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyethylen erlauben nur in sehr engen Grenzen eine Beeinflussung der äußeren Gestalt der Polymerpartikel. Üblicherweise wird die mittlere Katalysatorkorngröße bei der Herstellung desselben festgelegt. Bekanntlich kann die Katalysatorkorngröße durch Scherung bei und nach der Herstellung des festen Katalysatorkorns durch chemische Reaktion der Einzelkomponenten gezielt beeinflusst werden. Üblicherweise sinkt die Korngröße bei höherer Scherung. Bei technisch bedingt gegebener Umfangsgeschwindigkeit des Rührers kann die Scherung durch Variation der Lösungsmittelviskosität gesteuert werden. Ist zudem das Lösungsmittel gegeben, so kann dessen Viskosität durch die Temperatur beeinflusst werden. Bei abnehmender Temperatur nimmt die Scherung aufgrund der höheren Viskosität des Lösungsmittels in der Regel zu. Es resultieren Katalysatoren mit geringer

Tic98/G021/WO

3

Korngröße. So wird der in EP-A-0645403 beschriebene Katalysator bei einer niedrigen Temperatur hergestellt, um einen feinkörnigen Katalysator zu erhalten. Auch die Verwendung höherviskoser Lösemittel bei der Katalysatorherstellung führt zu einem analogen Resultat.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein wirtschaftliches und umweltschonendes Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur bereitzustellen.

Die vorliegende Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur, wobei die
10 Monomeren in Gegenwart eines aus einer Titankomponente und einer organischen Aluminiumverbindung bestehenden Mischkatalystors und eines Molmassenreglers polymerisiert wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt ein Polyethylen mit einer viskosimetrisch gemessenen Molmasse von $1,5 - 4,1 \times 10^5$ g/mol (nach Margolies
15 $M = 5,37 \times 10^4 [\eta]^{1,49}$), einer Schüttdichte von weniger als 0,4 g/ccm, insbesondere 0,05 g/ccm bis 0,4 g/ccm sowie einer mittleren Korngröße von 5 – 300 µm und einer Molmassenverteilung Mw/Mn von 3 - 30 erhalten oder bevorzugt ein Polyethylen Homo- und/oder Copolymer mit einem Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min, einer Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von
20 3 bis 30, einer Schüttdichte von 0,05 g/cc bis 0,4 g/cc und einer Korngröße von 5 µm bis 300 µm erhalten. Besonders bevorzugt wird ein Polyethylen Homo- und/oder Copolymer mit einem Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min, einer Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 10, einer Schüttdichte von 0,1 g/cc bis 0,4 g/cc und einer Korngröße von 20 µm bis 200
25 µm oder ein Polyethylen Homo- und/oder Copolymer mit einem Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 5 g/10 min, einer Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4 bis 8, einer Schüttdichte von 0,13 g/cc bis 0,3 g/cc und einer Korngröße von 60 µm bis 180 µm erhalten. Ganz besonders bevorzugt wird ein Polyethylen Homo- und/oder Copolymer mit einem Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 3 g/10 min, einer Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4
30 von 1,4 g/10 min bis 3 g/10 min, einer Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4

13-09-2000

PCT/EP99/07085

DESC

Tic98/G021/WO

4

bis 8, einer Schüttdichte von 0,15 g/cc bis 0,28 g/cc und einer Korngröße von 60 µm bis 160 µm erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es bevorzugt pulverförmiges Polyethylen mit variablen einstellbaren Korngrößen herzustellen. Die Molmasse des Polymeren sollte so eingestellt werden, daß ein Material mit meßbarer Fließfähigkeit erhalten wird. Gleichzeitig wird durch eine enge Molmassenverteilungsbreite sichergestellt, daß bei der Filterherstellung die Poren der Aktivkohle beim Sintern nicht verschmiert. Durch eine ausreichende Rieselfähigkeit soll ferner ein gutes Trocknungs- sowie Förderverhalten sichergestellt sein.

Zudem wird eine Variation der Polymorphologie möglich. Dies kann durch die gewählte Polymerisationstemperatur aber auch durch den Ethylenpartialdruck erfolgen. Sowohl eine höhere Temperatur, als auch ein höherer Ethylenpartialdruck bei der Polymerisation bewirken einen Anstieg der Schüttdichte.

Die erfindungsgemäße Titankomponente wird in einer Eintopfreaktion erhalten. Die verdünnte Ti(IV)-Verbindung wird mit der verdünnten Aluminiumverbindung bei - 40 °C bis 100 °C im Molverhältnis von 1 : 0,01 bis 1 : 4 innerhalb von 0,5 min bis 60 min umgesetzt.

Erfindungsgemäß wird die Korngröße des Katalysators durch die Formiertemperatur des Katalysators determiniert. Hierdurch kann die Korngröße des Polymeren beeinflusst werden, die auf Basis des auf das Multigrainverhalten zurückgehende Replikationsverhaltens mit der Korngröße des Katalysatorfeststoffs korreliert.

Die Reaktion der Ti(IV)-Verbindung mit der organischen Aluminiumverbindung erfolgt in einem reinen gesättigten Kohlenwasserstoff oder einer Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von - 40 °C bis 100 °C, vorzugsweise - 20 °C und 50 °C, besonders bevorzugt zwischen 0 °C und 30 °C. Die Konzentrationen der Reaktanden in den Ausgangslösungen betragen 0,1 mol

Tic98/G021/WO

5

bis 9,1 mol Ti(IV)-Verbindung/l Lösungsmittel und 0,01 mol bis 1 mol Al-Verbindung/l, insbesondere 0,2 mol bis 5 mol Ti(IV)-Verbindung und 0,02 mol bis 0,2 mol Al-Verbindung.

- Zur Umsetzung der Komponenten wird die Ti(IV)-Komponente zu der Al-Komponente gegeben. Die Dosierzeit beträgt 0,1 min bis 60 min, vorzugsweise 1 min bis 30 min. In Abhängigkeit von der Temperatur ist die Umsetzung nach 1 min bis 600 min beendet. Cerimetrisch beträgt die Ti(III)-Ausbeute mindestens 95%.

- Die Polymerisation wird in Suspension in einer oder mehreren Stufen, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur beträgt 30 °C bis 130 °C, vorzugsweise 50 °C bis 90 °C. Entsprechend den Anforderungen an die Schüttdichte des Polymeren wird der Ethylenpartialdruck eingestellt. Er beträgt weniger als 4 Mpa, und zwar 0,05 Mpa bis 4 Mpa, bevorzugt 0,02 Mpa bis 2 Mpa, besonders bevorzugt 0,04 Mpa bis 1 Mpa. Wie bei Ziegler-Natta Polymerisationen üblich, wird als Kokatalysator eine Aluminiumorganische Verbindung verwendet. Die Aluminiumkomponente wird dem Suspensionsmittel in Relation zur Ti-Komponente im Verhältnis Al:Ti von 1 : 1 bis 30 : 1 zugefügt. Das bevorzugte Verhältnis Al:Ti beträgt von 2 : 1 bis 20 : 1.

- Das Reaktionsmedium für die Polymerisation ist wie bei Ziegler-Natta-Polymerisationen üblich ein inertes Lösungsmittel, wie Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Nonan, Decan sowie deren höhere Homologen und Isomere als reine Substanz oder deren Mischungen. Das Lösungsmittel wird vor Verwendung von Katalysator-Giften, wie Sauerstoff, Feuchtigkeit oder Schwefelverbindungen befreit.

- Die Molmassen der Polymerisate lassen sich in bekannter Weise durch die Zufuhr entsprechender Komponenten einstellen. Bevorzugt ist die Verwendung von Wasserstoff. Das Verhältnis von Ethylenpartialdruck zu Wasserstoffpartialdruck beträgt von 0,5 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 8 : 1.

Durch Zusatz von 1-Olefinen können wie bekannt neben Ethylenhomopolymeren auch entsprechende Copolymere erhalten werden.

19-09-2000

PCT/EP99/07085

DESC

Tic98/G021/WO

6

Das Polymer wird unter Inertgas vom Suspensionsmittel abgetrennt und im Wirbelbett getrocknet. Bei Verwendung hochsiedender Kohlenwasserstoffe wird das Reaktionsprodukt zuvor einer Wasserdampfbehandlung unterzogen.

Das Suspensionsmittel wird direkt in den Polymerisationsreaktor zurückgeführt.

- 5 Dem Polymer können Additive zur Stabilisierung, wie die üblichen Salze langkettiger Fettsäuren, wie Calcium-, Zink- oder Magnesiumstearat zugesetzt werden.

Zur Beschreibung der Polymerisate werden die nachstehenden Werte angegeben:

- mittlerer Korndurchmesser (d50): bestimmt durch Laserbeugung mit dem
10 Korngrößenanalysator Helos-Rhodos Meß und Auswertesystem der Fa. Sympatec GmbH, optische Konzentration 4-7%,

Schüttdichte (SD): bestimmt nach DIN 53 466,

Schmelzindex (MFR): Der Schmelzindex 190/15 wurde nach ISO 1133 bestimmt. Als Stabilisator wurden 0,2% Ionol zugesetzt,

- 15 Viskositätszahl (VN): Die Bestimmung erfolgte nach ISO 1628-3 in Dekalin bei einer Konzentration von 0,1 g/dl. Zur Berechnung der Molmasse wird hieraus die Grenzviskosität (IV) nach der Martin-Gleichung berechnet,

B-Wert: Dieser Wert gibt als dimensionslose Größe Aufschluß über die Korngröße des Katalysators. Auf Basis des Replikationseffektes gilt folgender

- 20 Zusammenhang: $\log(\text{Katalysatorausbeute}) = 3 \times \log(d50) - B$. Je kleiner der B-Wert desto feinkörniger ist der mittlere Korndurchmesser des Katalysators.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

Katalysatorherstellung

GEÄNDERTES BLATT

Tic98/G021/WO

7

In einem 600 l-Behälter wurden unter Schutzgasüberlagerung 13 mol Isoprenylaluminium (IPRA) und 252 l Exxsol vorgelegt. Bei einer Anfangs-Temperatur von 8 °C – 13 °C wurde eine Lösung von Titantetrachlorid in Exxsol® D30 (Konzentration 3000 mmol/l) unter Rühren zudosiert, so daß sich in der Reaktionsmischung ein Verhältnis Ti : IPRA von 1 : 0,78 einstellte. Die Dosierzeit betrug 120 sec – 140 sec. Die Reaktion verlief exotherm und spontan. Die Temperatur stieg innerhalb von einer 4 min rasch um 5 °C an. Zur Nachreaktion wurde unter Kühlung 2 Stunden gerührt. Nach 15 Stunden wurde die obere Phase abdekantiert. Der Feststoff wurde mit 200 l Exxsol® D30 und 0,7 mol IPRA versetzt und zur Polymerisation eingesetzt.

Polymerisation

Die Polymerisation wurde in einer kontinuierlich betriebenen Anlage einstufig unter Rückführung des Suspensionsmediums durchgeführt. Als Suspensionsmittel diente eine Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von 140 °C – 170 °C (Exxsol® D30), die zuvor über Molekularsiebe und Aluminiumoxid gereinigt wurden. Die Polymerisation wurde in einem 40 l Reaktor bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C – 82 °C und einem Ethylenpartialdruck von 0.16 Mpa bis 0.27 Mpa durchgeführt.

Erfahrungsgemäß steigt bei einem Scale-up die Polymerschüttdichte um ca. 0.02 bis 0.05 g/l an.

Die Beispiele 5 und 6 wurden wie die Beispiel 1 bis 4 durchgeführt. Bei den Beispielen 5 und wurde der Katalysatoreinsatz von 0.95 mMolTi/kgPE auf die Hälfte abgesenkt. Um die geforderten Produkteigenschaften einhalten zu können, wurde sowohl die Reaktionstemperatur, als auch der Ethylenpartialdruck gegenüber den Beispielen 1 bis 4 erhöht.

Die Parameter und Meßergebnisse sind in der nachstehend aufgeführten Tabelle dargestellt.

GEÄNDERTES BLATT

Tic98/G021/WO

8

Tabelle

Formier- temp. des Katalysators	Poly- temp.	p(C ₂ H ₄)	C ₂ H ₄ / H ₂	MFR 100/15	SD	d(50)	B-Wert Beispiel
[°C]	[°C]	[bar]		[g/10min]	[g/l]	[µm]	
9	70	2.20	2.04	1.6	163	97	3.52
10	70	1.65	1.92	1.9	161	145	3.47
11	70	1.65	2.04	1.6	171	97	2.94
12	70	1.68	2.23	1.8	187	84	2.80
10	82	2.7	n.b.	1.4	190	172	3.41
13	80	2.4	n.b.	1.4	230	85	2.42

19-09-2000

PCT/EP99/07085

CLMS

Tic98/G021/WO

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyethylen Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur mit
- 5 Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 30,
Schüttdichte von 0,05 g/cc bis 0,4 g/cc und
- Korngröße 5 µm bis 300 µm, durch
- 10 Polymerisation der Monomeren mit einem Mischkatalysator, der hergestellt wird, in dem eine Ti(IV)-Verbindung mit einer organischen Aluminium-
verbindung bei 20 °C bis 50°C in einem Suspensionsmittel innerhalb von 0,5 min bis 60 min umgesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 1 mit
- 15 Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 10,
Schüttdichte von 0,1 g/cc bis 0,4 g/cc und
Korngröße 20 µm bis 200 µm.
3. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 1 oder 2 mit
- 20 Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 5 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4 bis 8,
Schüttdichte von 0,13 g/cc bis 0,3 g/cc und
Korngröße 60 µm bis 180 µm.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit
Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 3 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4 bis 8,

13-09-2000

PCT/EP99/07085

CLMS

Tic98/G021/WO

10

Schüttdichte
Korngröße

von 0,15 g/cc bis 0,28 g/cc und
60 µm bis 160 µm.

5. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei
5 die Polymerisation bei einer Temperatur von 30 °C bis 130 °C und einem Druck von 0,05 Mpa bis 4 Mpa durchgeführt wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei
10 die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 °C bis 90 °C durchgeführt wird.
7. Verfahren zur Herstellung eines Polyethylen Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei bei der Herstellung des Mischkatalysators die Konzentrationen der Reaktanden in den Ausgangslösungen 0,1 mol bis 9,1 mol Ti(IV)-
15 Verbindung/l Lösungsmittel und 0,01 mol bis 1 mol Al-Verbindung/l betragen.

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 4/655, 10/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/18809
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. April 2000 (06.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07085		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. September 1999 (23.09.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 43 858.3 25. September 1998 (25.09.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B43, D-65451 Kelsterbach (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EHLERS, Jens [DE/DE]; Krummer Weg 18, D-46499 Hamminkeln (DE). HAFTKA, Stanislaw [DE/DE]; Am Friedenshof 64, D-46485 Wesel (DE). WANG, Louis [US/US]; 1323 Chippenham Court, Missouri City, TX 77459 (US).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
INTERNATIONAL APPLICATION -with- Search Report 1998/G-021 (5587*311)			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POLYMER			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYMERS			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for producing a catalyst, a new polymer and a method for producing said polymer. The invention in particular relates to a method for producing a homo- and/or copolymer with an irregular particle structure, with a melt index (MFR 190/15) of between 1.3g/10 min and 10 g/10 min; a molecular-weight distribution Mw/Mn of between 3 and 30; an apparent density of between 0.05 g/cc and 0.4 g/cc; and a particle size of between 5 µm and 300 µm. According to said method the monomers are polymerized in the presence of a mixed catalyst, consisting of a titanium component and an organic aluminium compound, and a regulator of relative molecular mass.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, ein neues Polymer sowie ein Verfahren zur Herstellung des Polymers. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur mit Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min, Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 30, Schüttdichte von 0,05 g/cc bis 0,4 g/cc und Korngröße 5 µm bis 300 µm, wobei die Monomeren in Gegenwart eines aus einer Titankomponente und einer organischen Aluminiumverbindung bestehenden Mischkatalysators und eines Molmassenreglers polymerisiert wird.</p>			
<p>"Express Mail" mailing label number EE61/838466 Date of Deposit - MARCH 22, 2001 - I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Assembled under 37CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to BOX PCT, Commissioner for Patents, - Washington, D.C. 20231 - Amy L. Hamm - (Typed or printed name of person mailing paper or fee) (Signature of person mailing paper or fee)</p>			

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines Polymers

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators ein neues Polymer sowie ein Verfahren zur Herstellung des Polymers.

5 Bei der Verarbeitung wird Polyethylen meist aufgeschmolzen und zu einem kompakten Formkörper geformt. Aus wirtschaftlicher Sicht ist hierbei stets die Verwendung eines möglichst kompakten Polymers wünschenswert. Deutlich wird dieses Ziel insbesondere bei der Herstellung und Verwendung von ultrahochmolekularem Polyethylen. Dies wird im Stand der Technik in JP-A-
10 07041514, JP-A-06179720, EP-A-574153, JP-A-05070519 beschrieben.

Füllstoffe werden überwiegend in der Schmelze des Polymeren homogen verteilt. Ist dies aus verarbeitungstechnischer Sicht unmöglich, so bietet sich die Verwendung von Polymer mit irregulärer Struktur an. Als physikalisch leicht zugängliches Maß für die Korn- und Pulvermorphologie kann dabei die
15 Schüttdichte des Polymeren herangezogen werden. So wird in JP-A-59120423 die Verwendung von mit Graphit gefülltem UHMW-PE beschrieben. Vorteilhaft ist hier die Verwendung von UHMW-PE mit einer Schüttdichte von weniger als 0.25 g/ccm.

Bekannt ist zudem die Verarbeitung von UHMW-PE unter geringem Druck zu
20 porösen Halb- und Fertigzeugen. Für die Anwendung von Filterelementen ist ein geringer Druckverlust erforderlich. Auch hier ist eine irreguläre Struktur des Sinterwerkstoffs UHMW-PE sehr hilfreich; vgl. JP-A-09003236, JP-A-09001633.

Bei der Herstellung von Filterelementen treten beide Anforderungen gepaart auf. Aus EP-A-0 554 223 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Filtereinheit bekannt.
25 Die Morphologie und niedrige Schüttdichte des Binders und der Aktivkohle sind aufeinander abgestimmt. Durch die hohe Viskosität des Binders ist eine geringere Festigkeit der erhaltenen Filtereinheit gegeben.

Aus US-A-4,753,728 ist ein Aktivkohle-Filterblock bekannt, der Aktivkohle-Partikeln enthält, die durch ein Polymer zu einem Filterblock gebunden sind. Das Polymer weist einen Schmelzindex von weniger als etwa 1 gram pro 10 Minuten auf, bestimmt durch ASTM D 1238 bei 190 °C und 15 Kilogramm Ladung. Das Polymer wird bei erhöhter Temperatur klebrig. Das Polymer wird nicht genügend flüssig, um im wesentlichen die Aktivkohle-Partikel zu befeuchten. Es wird ein kommerziell erhältliches Polymer GUR® 212 offenbart, das einen Schmelzindex von weniger als <0.1 gram pro 10 Minuten aufweist, bestimmt durch ASTM D 1238 bei 190 °C und 15 Kilogramm Ladung und ein ultrahoch molekulares Polyethylen ist.

Aus EP-A-0 792 673 ist ein Binder zur Herstellung von Filtern nach der Extrusionstechnik bekannt. Der Binder hat eine sehr hohe Fließfähigkeit und weist eine inhomogene Verteilung auf. Die inhomogene Verteilung im Gemisch führt zu einem brüchigen Produkt. Daneben kommt es zur der Oberfläche der Aktivkohle durch den Binder. Die Folge ist eine Abnahme der Filterkapazität.

Neben der Molmasse und der Morphologie ist zudem die Korngröße des Polymeren auf den Füllstoff abzustimmen, um eine homogene Mischung zu ermöglichen und Entmischungen während der Verarbeitung der pulverförmigen Mischungen zu vermindern.

Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyethylen erlauben nur in sehr engen Grenzen eine Beeinflussung der äußeren Gestalt der Polymerpartikel. Üblicherweise wird die mittlere Katalysatorkorngröße bei der Herstellung desselben festgelegt. Bekanntlich kann die Katalysatorkorngröße durch Scherung bei und nach der Herstellung des festen Katalysatorkorns durch chemische Reaktion der Einzelkomponenten gezielt beeinflusst werden. Üblicherweise sinkt die Korngröße bei höherer Scherung. Bei technisch bedingt gegebener Umfangsgeschwindigkeit des Rührers kann die Scherung durch Variation der Lösungsmittelviskosität gesteuert werden. Ist zudem das Lösungsmittel gegeben, so kann dessen Viskosität durch die Temperatur beeinflusst werden. Bei abnehmender Temperatur nimmt die Scherung aufgrund der höheren Viskosität des Lösungsmittels in der Regel zu. Es resultieren Katalysatoren mit geringer

Korngröße. So wird der in EP-A-0645403 beschriebene Katalysator bei einer niedrigen Temperatur hergestellt, um einen feinkörnigen Katalysator zu erhalten. Auch die Verwendung höherviskoser Lösemittel bei der Katalysatorherstellung führt zu einem analogen Resultat.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein wirtschaftliches und umweltschonendes Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur bereitzustellen.

Die vorliegende Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur, wobei die
10 Monomeren in Gegenwart eines aus einer Titankomponente und einer organischen Aluminiumverbindung bestehenden Mischkatalystors und eines Molmassenreglers polymerisiert wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt ein Polyethylen mit einer viskosimetrisch gemessenen Molmasse von $1,5 - 4,1 \times 10^5 \text{ g/mol}$ (nach Margolies
15 $M=5,37 \times 10^4 [\text{IV}]^{1,49}$), einer Schüttdichte von weniger als $0,4 \text{ g/ccm}$, insbesondere $0,05 \text{ g/ccm}$ bis $0,4 \text{ g/ccm}$ sowie einer mittleren Korngröße von $5 - 300 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Molmassenverteilung M_w/M_n von $3 - 30$ erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es bevorzugt pulverförmiges Polyethylen mit variablen einstellbaren Korngrößen herzustellen. Die Molmasse
20 des Polymeren sollte so eingestellt werden, daß ein Material mit meßbarer Fließfähigkeit erhalten wird. Gleichzeitig wird durch eine enge Molmassenverteilungsbreite sichergestellt, daß bei der Filterherstellung die Poren der Aktivkohle beim Sintern nicht verschmiert. Durch eine ausreichende Rieselfähigkeit soll ferner ein gutes Trocknungs- sowie Förderverhalten
25 sichergestellt sein.

Zudem wird eine Variation der Polymermorphologie möglich. Dies kann durch die gewählte Polymerisationstemperatur aber auch durch den Ethylenpartialdruck erfolgen. Sowohl eine höhere Temperatur, als auch ein höherer

Ethylenpartialdruck bei der Polymerisation bewirken einen Anstieg der Schüttdichte.

Die erfindungsgemäße Titankomponente wird in einer Eintopfreaktion erhalten. Die verdünnte Ti(IV)-Verbindung wird mit der verdünnten Aluminiumverbindung
5 bei - 40 °C bis 100°C im Molverhältnis von 1 : 0,01 bis 1 : 4 innerhalb von 0,5 min bis 60 min umgesetzt.

Erfindungsgemäß wird die Korngröße des Katalysators durch die Formiertemperatur des Katalysators determiniert. Hierdurch kann die Korngröße des Polymeren beeinflusst werden, die auf Basis des auf das Multigrainverhalten
10 zurückgehende Replikationsverhaltens mit der Korngröße des Katalysatorfeststoffs korreliert.

Die Reaktion der Ti(IV)-Verbindung mit der organischen Aluminiumverbindung erfolgt in einem reinen gesättigten Kohlenwasserstoff oder einer Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von - 40 °C bis 100 °C,
15 vorzugsweise - 20 °C und 50 °C, besonders bevorzugt zwischen 0 °C und 30 °C. Die Konzentrationen der Reaktanden in den Ausgangslösungen betragen 0,1 mol bis 9,1 mol Ti(IV)-Verbindung/l Lösungsmittel und 0,01 mol bis 1 mol Al-Verbindung/l, insbesondere 0,2 mol bis 5 mol Ti(IV)-Verbindung und 0,02 mol bis 0,2 mol Al-Verbindung.

20 Zur Umsetzung der Komponenten wird die Ti(IV)-Komponente zu der Al-Komponente gegeben. Die Dosierzeit beträgt 0,1 min bis 60 min, vorzugsweise 1 min bis 30 min. In Abhängigkeit von der Temperatur ist die Umsetzung nach 1 min bis 600 min beendet. Cerimetrisch beträgt die Ti(III)-Ausbeute mindestens 95%.

Die Polymerisation wird in Suspension in einer oder mehreren Stufen,
25 kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur beträgt 30 °C bis 130 °C, vorzugsweise 50 °C bis 90 °C. Entsprechend den Anforderungen an die Schüttdichte des Polymeren wird der Ethylenpartialdruck eingestellt. Er beträgt weniger als 4 Mpa, bevorzugt 0,02 Mpa bis 2 Mpa, besonders bevorzugt 0,04 Mpa bis 1 Mpa. Wie bei Ziegler-Natta Polymerisationen

üblich, wird als Kokatalysator eine Aluminiumorganische Verbindung verwendet. Die Aluminiumkomponente wird dem Suspensionsmittel in Relation zur Ti-Komponente im Verhältnis Al:Ti von 1 : 1 bis 30 : 1 zugefügt. Das bevorzugte Verhältnis Al:Ti beträgt von 2 : 1 bis 20 : 1.

- 5 Das Reaktionsmedium für die Polymerisation ist wie bei Ziegler-Natta-Polymerisationen üblich ein inertes Lösungsmittel, wie Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Nonan, Decan sowie deren höhere Homologen und Isomere als reine Substanz oder deren Mischungen. Das Lösungsmittel wird vor Verwendung von Katalysator-Giften, wie Sauerstoff, Feuchtigkeit oder Schwefelverbindungen befreit.
- 10 Die Molmassen der Polymerisate lassen sich in bekannter Weise durch die Zufuhr entsprechender Komponenten einstellen. Bevorzugt ist die Verwendung von Wasserstoff. Das Verhältnis von Ethylenpartialdruck zu Wasserstoffpartialdruck beträgt von 0,5 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 8 : 1.

- Durch Zusatz von 1-Olefinen können wie bekannt neben Ethylenhomopolymeren
15 auch entsprechende Copolymere erhalten werden.

Das Polymer wird unter Inertgas vom Suspensionsmittel abgetrennt und im Wirbelbett getrocknet. Bei Verwendung hochsiedender Kohlenwasserstoffe wird das Reaktionsprodukt zuvor einer Wasserdampfbehandlung unterzogen.

Das Suspensionsmittel wird direkt in den Polymerisationsreaktor zurückgeführt.

- 20 Dem Polymer können Additive zur Stabilisierung, wie die üblichen Salze langkettiger Fettsäuren, wie Calcium-, Zink- oder Magnesiumstearat zugesetzt werden.

Zur Beschreibung der Polymerisate werden die nachstehenden Werte angegeben:

- mittlerer Kordurchmesser (d₅₀): bestimmt durch Laserbeugung mit dem
25 Korngrößenanalysator Helos-Rhodos Meß und Auswertesystem der Fa. Sympatec GmbH, optische Konzentration 4-7%,

Schüttdichte (SD): bestimmt nach DIN 53 466,

Schmelzindex (MFR): Der Schmelzindex 190/15 wurde nach ISO 1133 bestimmt.
Als Stabilisator wurden 0,2% Ionol zugestzt,

5 Viskositätszahl (VN): Die Bestimmung erfolgte nach ISO 1628-3 in Dekalin bei einer Konzentration von 0,1 g/dl. Zur Berechnung der Molmasse wird hieraus die Grenzviskosität (IV) nach der Martin-Gleichung berechnet,

B-Wert: Dieser Wert gibt als dimensionslose Größe Aufschluß über die Korngröße des Katalysators. Auf Basis des Replikationseffektes gilt folgender
Zusammenhang: $\log(\text{Katalysatorausbeute}) = 3 \times \log(d_{50}) - B$. Je kleiner der B-Wert
10 desto feinkörniger ist der mittlere Korndurchmesser des Katalysators.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

Katalysatorherstellung

15 In einem 600 l-Behälter wurden unter Schutzgasüberlagerung 13 mol Isoprenylaluminium (IPRA) und 252 l Exxsol vorgelegt. Bei einer Anfangs-Temperatur von 8 °C – 13 °C wurde eine Lösung von Titan-tetrachlorid in Exxsol® D30 (Konzentration 3000 mmol/l) unter Rühren zudosiert, so daß sich in der Reaktionsmischung ein Verhältnis Ti : IPRA von 1 : 0,78 einstellte. Die Dosierzeit betrug 120 sec - 140 sec. Die Reaktion verlief exotherm und spontan. Die
20 Temperatur stieg innerhalb von einer 4 min rasch um 5 °C an. Zur Nachreaktion wurde unter Kühlung 2 Stunden gerührt. Nach 15 Stunden wurde die obere Phase abdekantiert. Der Feststoff wurde mit 200 l Exxsol® D30 und 0,7 mol IPRA versetzt und zur Polymerisation eingesetzt.

Polymerisation

25 Die Polymerisation wurde in einer kontinuierlich betriebenen Anlage einstufig unter Rückführung des Suspensionsmediums durchgeführt. Als Suspensionsmittel

diente eine Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von 140 °C – 170 °C (Exxsol® D30), die zuvor über Molekularsiebe und Aluminiumoxid gereinigt wurden. Die Polymerisation wurde in einem 40 l Reaktor bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C – 82 °C und einem Ethylenpartialdruck von 0.16 Mpa bis 0.27 Mpa durchgeführt.

Erfahrungsgemäß steigt bei einem Scale-up die Polymerschüttdichte um ca. 0.02 bis 0.05 g/l an.

Die Beispiele 5 und 6 wurden wie die Beispiel 1 bis 4 durchgeführt. Bei den Beispielen 5 und wurde der Katalysatoreinsatz von 0.95 mMolTi/kgPE auf die Hälfte abgesenkt. Um die geforderten Produkteigenschaften einhalten zu können, wurde sowohl die Reaktionstemperatur, als auch der Ethylenpartialdruck gegenüber den Beispielen 1 bis 4 erhöht.

Die Parameter und Meßergebnisse sind in der nachstehend aufgeführten Tabelle dargestellt.

Tabelle

	Formier- temp. des Katalysators	Poly- temp.	p(C ₂ H ₄)	C ₂ H ₄ / H ₂	MFR 190/15	SD	d(50)	B-Wert	Beispiel
5	[°C]	[°C]	[bar]		[g/10min]	[g/l]	[µm]		
	9	70	2.20	2.04	1.6	163	97	3.52	1
	10	70	1.65	1.92	1.9	161	145	3.47	2
10	11	70	1.65	2.04	1.6	171	97	2.94	3
	12	70	1.68	2.23	1.8	187	84	2.80	4
	10	82	2.7	n.b.	1.4	190	172	3.41	5
	13	80	2.4	n.b.	1.4	230	85	2.42	6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur mit
- 5 Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 30,
Schüttdichte von 0,05 g/cc bis 0,4 g/cc und
Korngröße 5 µm bis 300 µm, wobei die
Monomeren in Gegenwart eines aus einer Titankomponente und einer
10 organischen Aluminiumverbindung bestehenden Mischkatalystors und
eines Molmassenreglers polymerisiert werden.
2. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 1 mit
- 15 Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 10,
Schüttdichte von 0,1 g/cc bis 0,4 g/cc und
Korngröße 20 µm bis 200 µm.
3. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 1 oder 2 mit
- 20 Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 5 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4 bis 8,
Schüttdichte von 0,13 g/cc bis 0,3 g/cc und
Korngröße 60 µm bis 180 µm.
4. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit
- 25 Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 3 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4 bis 8,
Schüttdichte von 0,15 g/cc bis 0,28 g/cc und
Korngröße 60 µm bis 160 µm.

5. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Polymerisation bei einer Temperatur von 30 °C bis 130 °C und einem Druck von 0,05 Mpa bis 4 Mpa durchgeführt wird.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 °C bis 90 °C durchgeführt wird.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur, wobei eine Ti(IV)-Verbindung mit einer Aluminiumverbindung bei - 40 °C bis 100°C im Molverhältnis von 1 : 0,01 bis 1 : 4 innerhalb von 0,5 min bis 60 min umgesetzt wird.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 7, wobei die Aluminiumkomponente wird einem Suspensionsmittel in Relation zur Ti-Komponente im Verhältnis Al:Ti von 1 : 1 bis 30 : 1, bevorzugt von 2 : 1 bis 20 : 1 zugefügt wird.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Reaktion der Ti(IV)-Verbindung mit der organischen Aluminiumverbindung in einem gesättigten Kohlenwasserstoff oder einer Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur von - 40 °C bis 100 °C durchgeführt wird.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, wobei die Konzentrationen der Reaktanden in den Ausgangslösungen 0,1 mol bis 9,1 mol Ti(IV)-

Verbindung/l Lösungsmittel und 0,01 mol bis 1 mol Al-Verbindung/l betragen.

11. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, wobei zur Umsetzung der Komponenten die Ti(IV)-Komponente zu der Al-Komponente bei einer Dosierzeit von 0,1 min bis 60 min zugegeben wird.

09/787875
JC10 Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2001

PROCESS
FOR
PREPARING
A
POLYMER

Jens Ehlers
Stanislaw Haftka
-and-
Louis Wang

ENGLISH TRANSLATION
OF
INTERNATIONAL APPLICATION

PCT/EP99/07085 IFD: 09/23/1999

1998/G-021 (5587*311)

"Express Mail" mailing label
number EE617838466

Date of Deposit
- MARCH 22, 2001 -

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Addressee" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to Box
PCT, Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231

Amy L. Hamm -

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Tic98/G021/WO

PCT/EP99/07085

Description

Process for preparing a polymer

- 5 The present invention relates to a process for preparing a catalyst, a novel polymer and a process for preparing the polymer.

10 In processing of polyethylene, the polyethylene is usually melted and shaped to form a compact molding. From an economic point of view, the use of a polymer which is as compact as possible is always desirable. This objective becomes particularly clear in the preparation and use of ultrahigh molecular weight polyethylene. This is described in the prior art in JP-A-07041514, JP-A-06179720, EP-A-574153, JP-A-05070519.

- 15 Fillers are predominantly distributed homogeneously in the melt of the polymer. If this is impossible from a processing point of view, the use of polymer having an irregular structure is a possibility. The bulk density of the polymer can be employed as an easy-to-use physical measure of the particle and powder morphology. Thus, JP-A-519120423 describes the use
20 of graphite-filled UHMWPE. The use of UHMWPE having a bulk density of less than 0.25 g/ccm is advantageous here.

- In addition, the processing of UHMWPE under reduced pressure to form porous semifinished and finished parts is known. For use as filter elements,
25 a low pressure drop is necessary. Here too, an irregular structure of the sintered UHMWPE material is very helpful; cf. JP-A-09003236, JP-A-09001633.

- 30 In the production of filter elements, both requirements apply at the same time. EP-A-0 554 223 discloses a process for producing a filter unit. The morphology and low bulk density of the binder and the activated carbon are matched to one another. The high viscosity of the binder results in a lower strength of the resulting filter unit.

- 35 US-A-4,753,728 discloses an activated carbon filter block comprising activated carbon particles which are bound by a polymer to form a filter block. The polymer has a melt flow index of less than about 1 gram per 10

minutes, determined in accordance with ASTM D 1238 at 190°C and a loading of 15 kilograms. The polymer becomes sticky at elevated temperature. The polymer does not become sufficiently liquid to wet the activated carbon particles to a significant extent. A commercially available polymer GUR[®] 212 which has a melt flow index of < 0.1 gram per 10 minutes, determined in accordance with ASTM D 1238 at 190°C and a loading of 15 kilograms, and is an ultrahigh molecular weight polyethylene is disclosed.

EP-A-0 792 673 discloses a binder for producing filters by the extrusion technique. The binder has very high flow and an inhomogeneous distribution. The inhomogeneous distribution in the mixture leads to a fragile product. In addition, it comes to the surface of the activated carbon through the binder. The result is a decrease in the filter capacity.

Apart from the molar mass and the morphology, the particle size of the polymer also has to be matched to the filler to make homogeneous mixing possible and to reduce demixing during processing of the pulverulent mixtures.

The previously known processes for preparing polyethylene make it possible to influence the external shape of the polymer particles only within very narrow limits. The mean catalyst particle size is usually determined during the preparation of the catalyst. It is known that the catalyst particle size can be influenced in a targeted way by shearing during and after production of the solid catalyst particle by chemical reaction of the individual components. The particle size usually decreases at higher shear. At a circumferential velocity of the stirrer fixed by engineering circumstances, the shear can be controlled by varying the solvent viscosity. If, in addition, the solvent is predetermined, its viscosity can be influenced by means of the temperature. As the temperature decreases, the shear generally increases owing to the higher viscosity of the solvent. This results in catalysts having a low particle size. Thus, the catalyst described in EP-A-0645403 is prepared at a low temperature in order to obtain a finely particulate catalyst. The use of higher viscosity solvents in the preparation of the catalyst also leads to an analogous result.

It is an object of the present invention to provide an economical and environmentally friendly process for preparing a homopolymer and/or copolymer having an irregular particle structure.

5

This object is achieved by a process for preparing a homopolymer and/or copolymer having an irregular particle structure, which comprises polymerizing the monomers in the presence of a mixed catalyst comprising a titanium component and an organic aluminum compound and the presence of a molar mass regulator.

10

The process of the invention preferably gives a polyethylene having a viscometrically measured molar mass of $1.5 - 4.1 \times 10^5$ g/mol (M by the Margolies method = $5.37 \times 10^4 [\eta]^{1.49}$), a bulk density of less than 0.4 g/ccm, in particular from 0.05 g/ccm to 0.4 g/ccm, and a mean particle size of 5 – 300 μm and a molar mass distribution M_w/M_n of 3 – 30 or preferably a polyethylene homopolymer and/or copolymer having a melt flow index (MFR 190/15) of from 1.3 g/10 min to 10 g/10 min, a molecular weight distribution M_w/M_n of from 3 to 30, a bulk density of from 0.05 g/cc to 0.4 g/cc and a particle size of from 5 μm to 300 μm . A polyethylene homopolymer and/or copolymer having a melt flow index (MFR 190/15) of from 1.3 g/10 min to 10 g/10 min, a molecular weight distribution M_w/M_n of from 3 to 10, a bulk density of from 0.1 g/cc to 0.4 g/cc and a particle size of from 20 μm to 200 μm or a polyethylene homopolymer and/or copolymer having a melt flow index (MFR 190/15) of from 1.4 g/10 min to 5 g/10 min, a molecular weight distribution M_w/M_n of from 4 to 8, a bulk density of from 0.13 g/cc to 0.3 g/cc and a particle size of from 60 μm to 180 μm is particularly preferably obtained. A polyethylene homopolymer and/or copolymer having a melt flow index (MFR 190/15) of from 1.4 g/10 min to 3 g/10 min, a molecular weight distribution M_w/M_n of from 4 to 8, a bulk density of from 0.15 g/cc to 0.28 g/cc and a particle size of from 60 μm to 160 μm is very particularly preferably obtained.

The process of the invention makes it possible to prepare preferably pulverulent polyethylene having particle sizes which can be varied. The molar mass of the polymer should be set so that a material having a

35

measurable flow is obtained. At the same time, a narrow molar mass distribution ensures that the pores of the activated carbon are not blocked during sintering in filter production. Furthermore, sufficient powder flow should ensure good drying and conveying behavior.

5

In addition, variation of the polymer morphology is made possible. This can be achieved by means of the polymerization temperature selected or else by means of the ethylene partial pressure. Both a higher temperature and a higher ethylene partial pressure in the polymerization result in an increase in the bulk density.

10

The titanium component used according to the invention is obtained in a single-vessel reaction. The diluted Ti(IV) compound is reacted with the diluted aluminum compound at from -40°C to 100°C in a molar ratio of from 1:0.01 to 1:4 for from 0.5 minute to 60 minutes.

15

According to the invention, the particle size of the catalyst is determined by the activation temperature of the catalyst. This can influence the particle size of the polymer, which correlates with the particle size of the catalyst solid because of the replication behavior due to the multigrain behavior.

20

The reaction of the Ti(IV) compound with the organic aluminum compound is carried out in a pure saturated hydrocarbon or a mixture of saturated hydrocarbons at temperatures of from -40°C to 100°C , preferably from -20°C to 50°C , particularly preferably from 0°C to 30°C . The concentrations of the reactants in the starting solutions are from 0.1 mol to 9.1 mol of Ti(IV) compound/l of solvent and from 0.01 mol to 1 mol of Al compound/l, in particular from 0.2 mol to 5 mol of Ti(IV) compound and from 0.02 mol to 0.2 mol of Al compound.

25

30

To react the components, the Ti(IV) component is added to the Al component. The addition time is from 0.1 minute to 60 minutes, preferably from 1 minute to 30 minutes. Depending on the temperature, the reaction is complete after from 1 minute to 600 minutes. Cerimetrically, the Ti(III) yield is at least 95%.

35

09787875-071901

The polymerization is carried out in suspension in one or more stages, continuously or batchwise. The polymerization temperature is from 30°C to 130°C, preferably from 50°C to 90°C. The ethylene partial pressure is set in accordance with the bulk density required of the polymer. It is less than 4 MPa, in fact from 0.05 MPa to 4 MPa, preferably from 0.02 MPa to 2 MPa, particularly preferably from 0.04 MPa to 1 MPa. As is customary in Ziegler-Natta polymerizations, an organoaluminum compound is used as cocatalyst. The aluminum component is added to the suspension medium in a ratio to the Ti component of Al:Ti = 1:1 - 30:1. The preferred Al:Ti ratio is in the range from 2:1 to 20:1.

The reaction medium for the polymerization is, as is customary in Ziegler-Natta polymerizations, an inert solvent such as butane, pentane, hexane, cyclohexane, nonane, decane or their higher homologues and isomers as pure substances or mixtures. The solvent is freed of catalyst poisons such as oxygen, moisture or sulfur compounds before use.

The molar masses of the polymers can be adjusted in a known manner by introduction of appropriate components. Preference is given to using hydrogen. The ratio of ethylene partial pressure to hydrogen partial pressure is from 0.5:1 to 10:1, preferably from 2:1 to 8:1.

Addition of 1-olefins makes it possible, as is known, to obtain corresponding copolymers in addition to ethylene homopolymers.

The polymer is separated from the suspension medium under inert gas and dried in a fluidized bed. When using high-boiling hydrocarbons, the reaction product is subjected beforehand to treatment with steam.

The suspension medium is returned directly to the polymerization reactor.

Stabilizing additives such as the customary salts of long-chain fatty acids, e.g. calcium, zinc or magnesium stearate, can be added to the polymer.

To describe the polymers, the following values are reported:

mean particle diameter (d_{50}): determined by laser light scattering using the particle size analyzer Helos-Rhodos measurement and data processing system from Sympatec GmbH, optical concentration = 4-7%,

- 5 bulk density (BD): determined in accordance with DIN 53 466,

melt flow index (MFR): the melt flow index 190/15 was determined in accordance with ISO 1133; 0.2% of ionol were added as stabilizer,

- 10 viscosity number (VN): determined in accordance with ISO 1628-3 in decalin at a concentration of 0.1 g/dl; to calculate the molar mass, the limiting viscosity (IV) is calculated therefrom using the Martin equation,

- 15 B value: this value gives, as dimensionless parameter, information about the particle size of the catalyst. On the basis of the replication effect, the following relationship applies: $\log(\text{catalyst yield}) = 3 \times \log(d_{50}) - B$. The smaller the B value, the finer the mean particle diameter of the catalyst.

The invention is illustrated by the examples:

20

Examples

Preparation of catalyst

- 25 13 mol of isoprenylaluminum (IPRA) and 252 l of Exxsol were placed under a protective gas blanket in a 600 l vessel. At an initial temperature of 8°C - 13°C, a solution of titanium tetrachloride in Exxsol[®] D30 (concentration: 3000 mmol/l) was added while stirring, so that a ratio of Ti:IPRA of 1:0.78 was established in the reaction mixture. The addition time
- 30 was 120 sec - -140 sec. The reaction proceeded exothermically and spontaneously. The temperature rose quickly by 5°C over a period of 4 minutes. The mixture was stirred while cooling for 2 hours to allow further reaction to occur. After 15 hours, the upper phase was decanted off. The solid was admixed with 200 l of Exxsol[®] D30 and 0.7 mol of IPRA, and
- 35 then used for polymerization.

Polymerization

The polymerization was carried out in one stage in a continuously operated plant with recirculation of the suspension medium. The suspension medium used was a mixture of saturated hydrocarbons having a boiling point range of 140°C – 170°C (Exxsol[®] D30) which had previously been purified over molecular sieves and aluminum oxide. The polymerization was carried out in a 40 l reactor at a reaction temperature of 70°C – 82°C and an ethylene partial pressure of from 0.16 MPa to 0.27 MPa.

On the basis of experience, the bulk density of the polymer increases by about 0.02 – 0.05 g/l on scale-up.

Examples 5 and 6 were carried out like Examples 1 to 4. In Examples 5 and 6 the amount of catalyst used was reduced from 0.95 mmol of Ti/kg of PE to half this quantity. To be able to achieve the required product properties, both the reaction temperature and the ethylene partial pressure were increased compared to Examples 1 to 4.

The parameters and measurement results are shown in the table below.

Table

Activation temp. of the catalyst	Polymer -ization temp.	p(C ₂ H ₄)	C ₂ H ₄ / H ₂	MFR 190/15	BD	d(50)	B value	Ex.
[°C]	[°C]	[bar]		[g/10min]	[g/l]	[µm]		
9	70	2.20	2.04	1.6	163	97	3.52	1
10	70	1.65	1.92	1.9	161	145	3.47	2
11	70	1.65	2.04	1.6	171	97	2.94	3
12	70	1.68	2.23	1.8	187	84	2.80	4
10	82	2.7	n.d.	1.4	190	172	3.41	5
13	80	2.4	n.d.	1.4	230	85	2.42	6

Claims

1. A process for preparing a homopolymer and/or copolymer having an irregular particle structure and
a melt flow index (MFR of from 1.3 g/10 min to
190/15) 10 g/10 min,
a molecular weight distribution of from 3 to 30,
 M_w/M_n
a bulk density of from 0.05 g/cc to 0.4 g/cc and
a particle size of from 5 μm to 300 μm ,
5 by polymerization of the monomers using a mixed catalyst prepared
by reacting a Ti(IV) compound with an organic aluminum compound
at from 20°C to 50°C in a suspension medium for from 0.5 minute to
60 minutes.
- 10 2. The process for preparing a homopolymer and/or copolymer having
an irregular particle structure as claimed in claim 1, wherein
the melt flow index (MFR is from 1.3 g/10 min to 10 g/10 min,
190/15)
the molecular weight is from 3 to 10,
distribution M_w/M_n
the bulk density is from 0.1 g/cc to 0.4 g/cc and
the particle size is from 20 μm to 200 μm .
3. The process for preparing a homopolymer and/or copolymer having
an irregular particle structure as claimed in claim 1 or 2, wherein
the melt flow index (MFR is from 1.4 g/10 min to 5 g/10 min,
190/15)
the molecular weight is from 4 to 8,
distribution M_w/M_n
the bulk density is from 0.13 g/cc to 0.3 g/cc and
the particle size is from 60 μm to 180 μm .
- 15 4. The process for preparing a homopolymer and/or copolymer having
an irregular particle structure as claimed in one or more of claims 1
to 3, wherein

cont Sub a

the melt flow index (MFR 190/15) is from 1.4 g/10 min to 3 g/10 min,
the molecular weight distribution M_w/M_n is from 4 to 8,
the bulk density is from 0.15 g/cc to 0.28 g/cc and
the particle size is from 60 μm to 160 μm .

5. The process for preparing a homopolymer and/or copolymer having an irregular particle structure as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the polymerization is carried out at a temperature of from 30°C to 130°C and a pressure of from 0.05 MPa to 4 MPa.
6. The process for preparing a homopolymer and/or copolymer having an irregular particle structure as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the polymerization is carried out at a temperature of from 50°C to 90°C.
7. The process for preparing an ethylene homopolymer and/or copolymer having an irregular particle structure as claimed in one or more of claims 1 to 6, wherein the concentrations of the reactants in the starting solutions in the preparation of the mixed catalyst are from 0.1 mol to 9.1 mol of Ti(IV) compound/l of solvent and from 0.01 mol to 1 mol of Al compound/l.
- Sub a*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nal Application No

PCT/EP 99/07085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F4/655 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 485 006 A (SOLVAY) 13 May 1992 (1992-05-13) example 1 table I example 4R	1,6,7,9, 11
X	GB 2 028 844 A (SHELL INT RESEARCH) 12 March 1980 (1980-03-12) comparative examples B, C	1,2,5,6
X	FR 2 202 107 A (SHELL INT RESEARCH) 3 May 1974 (1974-05-03) example 8	1,2,5,6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2000

Date of mailing of the international search report

31/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07085

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0485006	A	13-05-1992	BE 1003968 A	28-07-1992
			AT 135376 T	15-03-1996
			AU 649489 B	26-05-1994
			AU 8681991 A	14-05-1992
			BG 61192 B	28-02-1997
			CA 2055049 A	09-05-1992
			CN 1063111 A,B	29-07-1992
			CN 1110282 A,B	18-10-1995
			CS 9103400 A	13-05-1992
			DE 69117877 D	18-04-1996
			DE 69117877 T	31-10-1996
			ES 2087232 T	16-07-1996
			FI 915092 A	09-05-1992
			HK 219896 A	03-01-1997
			IE 74880 B	13-08-1997
			JP 4266911 A	22-09-1992
			MX 174327 B	06-05-1994
			NO 178435 B	18-12-1995
			PL 168852 B	30-04-1996
			PL 168898 B	31-05-1996
			PT 99401 A,B	30-09-1992
			RO 109849 A	30-06-1995
			SI 9111772 A	30-06-1997
			RU 2051155 C	27-12-1995
			TR 25407 A	01-03-1993
			US 5733979 A	31-03-1998
			US 5206198 A	27-04-1993
GB 2028844	A	12-03-1980	FR 2431509 A	15-02-1980
FR 2202107	A	03-05-1974	GB 1408611 A	01-10-1975
			AU 5948773 A	27-02-1975
			BE 803978 A	25-02-1974
			DE 2342416 A	11-04-1974
			IT 990394 B	20-06-1975
			JP 49123999 A	27-11-1974
			NL 7311562 A	09-04-1974
			ZA 7305763 A	31-07-1974

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07085

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F4/655 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 485 006 A (SOLVAY) 13. Mai 1992 (1992-05-13) Beispiel 1 Tabelle I Beispiel 4R	1,6,7,9, 11
X	GB 2 028 844 A (SHELL INT RESEARCH) 12. März 1980 (1980-03-12) Vergleichbeispiele B,C	1,2,5,6
X	FR 2 202 107 A (SHELL INT RESEARCH) 3. Mai 1974 (1974-05-03) Beispiel 8	1,2,5,6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, B

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung... für selben Patentfamilie gehören

nales Aktenzeichen

EP 99/07085

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0485006 A	13-05-1992	BE 1003968 A	28-07-1992
		AT 135376 T	15-03-1996
		AU 649489 B	26-05-1994
		AU 8681991 A	14-05-1992
		BG 61192 B	28-02-1997
		CA 2055049 A	09-05-1992
		CN 1063111 A,B	29-07-1992
		CN 1110282 A,B	18-10-1995
		CS 9103400 A	13-05-1992
		DE 69117877 D	18-04-1996
		DE 69117877 T	31-10-1996
		ES 2087232 T	16-07-1996
		FI 915092 A	09-05-1992
		HK 219896 A	03-01-1997
		IE 74880 B	13-08-1997
		JP 4266911 A	22-09-1992
		MX 174327 B	06-05-1994
		NO 178435 B	18-12-1995
		PL 168852 B	30-04-1996
		PL 168898 B	31-05-1996
		PT 99401 A,B	30-09-1992
		RO 109849 A	30-06-1995
		SI 9111772 A	30-06-1997
		RU 2051155 C	27-12-1995
		TR 25407 A	01-03-1993
		US 5733979 A	31-03-1998
		US 5206198 A	27-04-1993
GB 2028844 A	12-03-1980	FR 2431509 A	15-02-1980
FR 2202107 A	03-05-1974	GB 1408611 A	01-10-1975
		AU 5948773 A	27-02-1975
		BE 803978 A	25-02-1974
		DE 2342416 A	11-04-1974
		IT 990394 B	20-06-1975
		JP 49123999 A	27-11-1974
		NL 7311562 A	09-04-1974
		ZA 7305763 A	31-07-1974

PC
RECEIVING OFFICE REQUEST FORM
1998/G-021 (4) pages
ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
PCT/EP 99 / 07085	
Internationales Aktenzeichen	
23 SEP 1999	(23.09.1999)
Internationales Anmeldedatum	
EUROPEAN PATENT OFFICE PCT INTERNATIONAL APPLICATION Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"	
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht) (max. 12 Zeichen) 1998/G021 PCT	

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Verfahren zur Herstellung eines Polymers

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Ticona GmbH
An der B43
D-65451 Kelsterbach
Deutschland

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.: 069-305-7435

Telefaxnr.: 069-305-30786

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

EHLERS, Jens
Krummer Weg 18
46499 Hamminkeln
Deutschland

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat): DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☐ Anwalt

☐ gemeinsamer Vertreter.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Ticona GmbH
Patent- und Lizenzabteilung, Lyoner Str. 38
D-60528 Frankfurt am Main
Deutschland

Telefonnr.: 069-305-7435

Telefaxnr.: 069-305-30786

Fernschreibnr.:

☒ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER			
<i>Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.</i>			
Name und Anschrift: <i>(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</i> HAFTKA, Stanislaw Am Friedenshof 64 46485 Wesel Deutschland		Diese Person ist: <input type="checkbox"/> nur Anmelder <input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder <input type="checkbox"/> nur Erfinder <i>(Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</i>	
Staatsangehörigkeit (Staat): DE		Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE	
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
Name und Anschrift: <i>(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</i> WANG, Louies 1323 Chippenham Ct. 77459 Missouri City, Texas USA		Diese Person ist: <input type="checkbox"/> nur Anmelder <input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder <input type="checkbox"/> nur Erfinder <i>(Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</i>	
Staatsangehörigkeit (Staat): US		Sitz oder Wohnsitz (Staat): US	
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
Name und Anschrift: <i>(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</i> 		Diese Person ist: <input type="checkbox"/> nur Anmelder <input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder <input type="checkbox"/> nur Erfinder <i>(Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</i>	
Staatsangehörigkeit (Staat):		Sitz oder Wohnsitz (Staat):	
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
Name und Anschrift: <i>(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</i> 		Diese Person ist: <input type="checkbox"/> nur Anmelder <input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder <input type="checkbox"/> nur Erfinder <i>(Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</i>	
Staatsangehörigkeit (Staat):		Sitz oder Wohnsitz (Staat):	
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
Name und Anschrift: <i>(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</i> 		Diese Person ist: <input type="checkbox"/> nur Anmelder <input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder <input type="checkbox"/> nur Erfinder <i>(Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</i>	
Staatsangehörigkeit (Staat):		Sitz oder Wohnsitz (Staat):	
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
<input type="checkbox"/> Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.			

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

Regionales Patent

- ☒ AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☒ EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidzhan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)


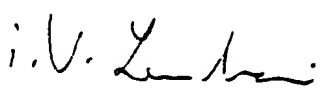
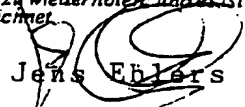
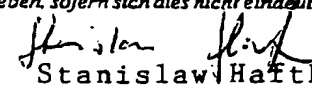
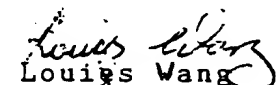
Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanien | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenien | <input checked="" type="checkbox"/> LT Litauen |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettland |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Aserbaidzhan | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republik Moldau |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagaskar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados | <input checked="" type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarien | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolei |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norwegen |
| <input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Neuseeland |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Kuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik | <input checked="" type="checkbox"/> RO Rumänien |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estland | <input type="checkbox"/> SE Schweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapur |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slowenien |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slowakei |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgien | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadschikistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Kroatien | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Ungarn | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesien | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Indien | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Island | <input checked="" type="checkbox"/> VN Vietnam |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input checked="" type="checkbox"/> YU Jugoslawien |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirgisistan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kasachstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia | |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines nationalen Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

- ☒ AE Vereinigte arabische Emirate
- ☒ ZA Südafrika

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehten.)

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		national Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 25. September 1998 25.09.98	19843858.3	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				
<input type="checkbox"/> Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist). * Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.				
Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE				
Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden)		Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche: Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):		
ISA /		Datum (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen	Staat (oder regionales Amt)
Feld Nr. VIII KONTROLLISTE: EINREICHUNGSSPRACHE				
Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:		Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:		
Antrag	: 4	1. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung		
Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil)	: 8	2. <input type="checkbox"/> Gesonderte unterzeichnete Vollmacht		
Ansprüche	: 3	3. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):		
Zusammenfassung	: 1	4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift		
Zeichnungen	:	5. <input type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:		
Sequenzprotokollteil der Beschreibung	:	6. <input type="checkbox"/> Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:		
Blattzahl insgesamt	: 16	7. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material		
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):		8. <input type="checkbox"/> Sequenzprotokolle für Nucleotide und/oder Aminosäuren in computerlesbarer Form		
		9. <input type="checkbox"/> Sonstige (einzeln auflisten):		
		Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird:		
Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS				
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen und das ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.				
Ticona GmbH  Dr. Aulmich  Dr. Lendvai  Jens Ehlers  Stanislaw Haftka  Louis Wang				

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> eingegangen: <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen	
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:	

PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION****International Bureau****INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)**

(51) International patent classification⁷: C08F 4/655, 10/00	A1	(11) International publication number: WO 00/18809 (43) International publication date: 6 April 2000 (06.04.00)
(21) International application number: PCT/EP99/07085 (22) International filing date: 23 September 1999 (23.09.99) (30) Data relating to the priority: 198 43 858.3 25 September 1998 (25.09.98) DE (71) Applicant (for all designated states except US): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B43, D-65451 Kelsterbach (DE). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): EHLERS, Jens [DE/DE]; Krummer Weg 18, D-46499 Hamminkeln (DE). HAFTKA, Stanislaw [DE/DE]; Am Friedenshof 64, D-46485 Wesel (DE). WANG, Louis [US/US]; 1323 Chippenham Court, Missouri City, TX 77459 (US).		(81) Designated states: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With the International Search Report. Before expiry of the period provided for amending the claims, will be republished if such amendments are received.

As printed

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POLYMER**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYMERS**(57) Abstract**

The invention relates to a method for producing a catalyst, a new polymer and a method for producing said polymer. The invention in particular relates to a method for producing a homo- and/or copolymer with an irregular particle structure, with a melt index (MFR 190/15) of between 1.3 g/10 min and 10 g/10 min; a molecular-weight distribution Mw/Mn of between 3 and 30; an apparent density of between 0.05 g/cc and 0.4 g/cc; and a particle size of between 5 µm and 300 µm. According to said method the monomers are polymerized in the presence of a mixed catalyst, consisting of a titanium component and an organic aluminium compound, and a regulator of relative molecular mass.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, ein neues Polymer sowie ein Verfahren zur Herstellung des Polymers. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur mit Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min, Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 30, Schüttdichte von 0,05 g/cc bis 0,4 g/cc und Korngröße 5 µm bis 300 µm, wobei die Monomeren in Gegenwart eines aus einer Titankomponente und einer organischen Aluminiumverbindung bestehenden Mischkatalysators und eines Molmassenreglers polymerisiert wird.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 10 NOV 2000

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1998/G021 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07085	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/09/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25/09/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F4/655		
Anmelder TICONA GMBH et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 10 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 17/04/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 08.11.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Knutzen-Mies, K Tel. Nr. +49 89 2399 8525 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07085

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-8 mit Telefax vom 19/09/2000

Patentansprüche, Nr.:

1-7 mit Telefax vom 19/09/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☒ Ansprüche, Nr.: 8-11
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-7 Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-7 Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-7 Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

Zu Abschnitt V.:

Das in der vorliegenden Anmeldung beanspruchte Verfahren zur Herstellung irregulär geformter Partikel eines Polyethylen Homo- oder Copolymeren mit bestimmten, charakteristischen Eigenschaften wird vom Stand der Technik, wie er im internationalen Recherchenbericht zitiert wird, weder offenbart noch nahegelegt.

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 7 der vorliegenden Anmeldung erfüllt daher die Erfordernisse von Artikel 33(2) - (4) PCT.

Zu Abschnitt VII.:

Der im geänderten Anspruch 1 angegebene Temperaturbereich sollte wohl von - 20 °C bis 50 °C gehen, legt man die ursprüngliche Offenbarung gemäß Seite 4, Zeile 15 zugrunde. Der Temperaturbereich 20 °C bis 50 °C, wie im geänderten Anspruch 1, Zeile 11, angegeben, scheint auf einem Druckfehler zu beruhen.

19-09-2000

PCT/EP99/07085

DESC

Tic98/G021/WO

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines Polymers

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators ein neues Polymer sowie ein Verfahren zur Herstellung des Polymers.

- 5 Bei der Verarbeitung wird Polyethylen meist aufgeschmolzen und zu einem kompakten Formkörper geformt. Aus wirtschaftlicher Sicht ist hierbei stets die Verwendung eines möglichst kompakten Polymers wünschenswert. Deutlich wird dieses Ziel insbesondere bei der Herstellung und Verwendung von ultrahochmolekularem Polyethylen. Dies wird im Stand der Technik in JP-A-
10 07041514, JP-A-06179720, EP-A-574153, JP-A-05070519 beschrieben.

- Füllstoffe werden überwiegend in der Schmelze des Polymeren homogen verteilt. Ist dies aus verarbeitungstechnischer Sicht unmöglich, so bietet sich die Verwendung von Polymer mit irregulärer Struktur an. Als physikalisch leicht zugängliches Maß für die Korn- und Pulvermorphologie kann dabei die
15 Schüttdichte des Polymeren herangezogen werden. So wird in JP-A-59120423 die Verwendung von mit Graphit gefülltem UHMW-PE beschrieben. Vorteilhaft ist hier die Verwendung von UHMW-PE mit einer Schüttdichte von weniger als 0.25 g/ccm.

- Bekannt ist zudem die Verarbeitung von UHMW-PE unter geringem Druck zu
20 porösen Halb- und Fertigzeugen. Für die Anwendung von Filterelementen ist ein geringer Druckverlust erforderlich. Auch hier ist eine irreguläre Struktur des Sinterwerkstoffs UHMW-PE sehr hilfreich; vgl. JP-A-09003236, JP-A-09001633.

- Bei der Herstellung von Filterelementen treten beide Anforderungen gepaart auf. Aus EP-A-0 554 223 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Filtereinheit bekannt.
25 Die Morphologie und niedrige Schüttdichte des Binders und der Aktivkohle sind aufeinander abgestimmt. Durch die hohe Viskosität des Binders ist eine geringere Festigkeit der erhaltenen Filtereinheit gegeben.

Aus US-A-4,753,728 ist ein Aktivkohle-Filterblock bekannt, der Aktivkohle-Partikeln enthält, die durch ein Polymer zu einem Filterblock gebunden sind. Das Polymer weist einen Schmelzindex von weniger als etwa 1 gram pro 10 Minuten auf, bestimmt durch ASTM D 1238 bei 190 °C und 15 Kilogramm Ladung. Das Polymer wird bei erhöhter Temperatur klebrig. Das Polymer wird nicht genügend flüssig, um im wesentlichen die Aktivkohle-Partikel zu befeuchten. Es wird ein kommerziell erhältliches Polymer GUR® 212 offenbart, das einen Schmelzindex von weniger als <0.1 gram pro 10 Minuten aufweist, bestimmt durch ASTM D 1238 bei 190 °C und 15 Kilogramm Ladung und ein ultrahoch molekulares Polyethylen ist.

Aus EP-A-0 792 673 ist ein Binder zur Herstellung von Filtern nach der Extrusionstechnik bekannt. Der Binder hat eine sehr hohe Fließfähigkeit und weist eine inhomogene Verteilung auf. Die inhomogene Verteilung im Gemisch führt zu einem brüchigen Produkt. Daneben kommt es zur der Oberfläche der Aktivkohle durch den Binder. Die Folge ist eine Abnahme der Filterkapazität.

Neben der Molmasse und der Morphologie ist zudem die Korngröße des Polymeren auf den Füllstoff abzustimmen, um eine homogene Mischung zu ermöglichen und Entmischungen während der Verarbeitung der pulverförmigen Mischungen zu vermindern.

Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyethylen erlauben nur in sehr engen Grenzen eine Beeinflussung der äußeren Gestalt der Polymerpartikel. Üblicherweise wird die mittlere Katalysatorkorngröße bei der Herstellung desselben festgelegt. Bekanntlich kann die Katalysatorkorngröße durch Scherung bei und nach der Herstellung des festen Katalysatorkorns durch chemische Reaktion der Einzelkomponenten gezielt beeinflusst werden. Üblicherweise sinkt die Korngröße bei höherer Scherung. Bei technisch bedingt gegebener Umfangsgeschwindigkeit des Rührers kann die Scherung durch Variation der Lösungsmittelviskosität gesteuert werden. Ist zudem das Lösungsmittel gegeben, so kann dessen Viskosität durch die Temperatur beeinflusst werden. Bei abnehmender Temperatur nimmt die Scherung aufgrund der höheren Viskosität des Lösungsmittels in der Regel zu. Es resultieren Katalysatoren mit geringer

Tic98/G021/WO

3

Korngröße. So wird der in EP-A-0645403 beschriebene Katalysator bei einer niedrigen Temperatur hergestellt, um einen feinkörnigen Katalysator zu erhalten. Auch die Verwendung höherviskoser Lösemittel bei der Katalysatorherstellung führt zu einem analogen Resultat.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein wirtschaftliches und umweltschonendes Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur bereitzustellen.

- Die vorliegende Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur, wobei die
10 Monomeren in Gegenwart eines aus einer Titankomponente und einer organischen Aluminiumverbindung bestehenden Mischkatalysts und eines Molmassenreglers polymerisiert wird.

- Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt ein Polyethylen mit einer viskosimetrisch gemessenen Molmasse von $1,5 - 4,1 \times 10^5 \text{ g/mol}$ (nach Margolies
15 $M=5,37 \times 10^4 [\text{IV}]^{1,49}$), einer Schüttdichte von weniger als $0,4 \text{ g/ccm}$, insbesondere $0,05 \text{ g/ccm}$ bis $0,4 \text{ g/ccm}$ sowie einer mittleren Korngröße von $5 - 300 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Molmassenverteilung M_w/M_n von $3 - 30$ erhalten oder bevorzugt ein Polyethylen Homo- und/oder Copolymer mit einem Schmelzindex (MFR 190/15) von $1,3 \text{ g/10 min}$ bis 10 g/10 min , einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von
20 3 bis 30 , einer Schüttdichte von $0,05 \text{ g/cc}$ bis $0,4 \text{ g/cc}$ und einer Korngröße von $5 \text{ }\mu\text{m}$ bis $300 \text{ }\mu\text{m}$ erhalten. Besonders bevorzugt wird ein Polyethylen Homo- und/oder Copolymer mit einem Schmelzindex (MFR 190/15) von $1,3 \text{ g/10 min}$ bis 10 g/10 min , einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 3 bis 10 , einer Schüttdichte von $0,1 \text{ g/cc}$ bis $0,4 \text{ g/cc}$ und einer Korngröße von $20 \text{ }\mu\text{m}$ bis $200 \text{ }\mu\text{m}$ oder ein Polyethylen Homo- und/oder Copolymer mit einem Schmelzindex
25 (MFR 190/15) von $1,4 \text{ g/10 min}$ bis 5 g/10 min , einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 4 bis 8 , einer Schüttdichte von $0,13 \text{ g/cc}$ bis $0,3 \text{ g/cc}$ und einer Korngröße von $60 \text{ }\mu\text{m}$ bis $180 \text{ }\mu\text{m}$ erhalten. Ganz besonders bevorzugt wird ein Polyethylen Homo- und/oder Copolymer mit einem Schmelzindex (MFR 190/15)
30 von $1,4 \text{ g/10 min}$ bis 3 g/10 min , einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 4

13-09-2000

PCT/EP99/07085

DESC

Tic98/G021/WO

4

bis 8, einer Schüttdichte von 0,15 g/cc bis 0,28 g/cc und einer Korngröße von 60 µm bis 160 µm erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es bevorzugt pulverförmiges Polyethylen mit variablen einstellbaren Korngrößen herzustellen. Die Molmasse des Polymeren sollte so eingestellt werden, daß ein Material mit meßbarer Fließfähigkeit erhalten wird. Gleichzeitig wird durch eine enge Molmassenverteilungsbreite sichergestellt, daß bei der Filterherstellung die Poren der Aktivkohle beim Sintern nicht verschmiert. Durch eine ausreichende Rieselfähigkeit soll ferner ein gutes Trocknungs- sowie Förderverhalten sichergestellt sein.

Zudem wird eine Variation der Polymermorphologie möglich. Dies kann durch die gewählte Polymerisationstemperatur aber auch durch den Ethylenpartialdruck erfolgen. Sowohl eine höhere Temperatur, als auch ein höherer Ethylenpartialdruck bei der Polymerisation bewirken einen Anstieg der Schüttdichte.

Die erfindungsgemäße Titankomponente wird in einer Eintopfreaktion erhalten. Die verdünnte Ti(IV)-Verbindung wird mit der verdünnten Aluminiumverbindung bei - 40 °C bis 100 °C im Molverhältnis von 1 : 0,01 bis 1 : 4 innerhalb von 0,5 min bis 60 min umgesetzt.

Erfindungsgemäß wird die Korngröße des Katalysators durch die Formiertemperatur des Katalysators determiniert. Hierdurch kann die Korngröße des Polymeren beeinflusst werden, die auf Basis des auf das Multigrainverhalten zurückgehende Replikationsverhaltens mit der Korngröße des Katalysatorfeststoffs korreliert.

Die Reaktion der Ti(IV)-Verbindung mit der organischen Aluminiumverbindung erfolgt in einem reinen gesättigten Kohlenwasserstoff oder einer Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von - 40 °C bis 100 °C, vorzugsweise - 20 °C und 50 °C, besonders bevorzugt zwischen 0 °C und 30 °C. Die Konzentrationen der Reaktanden in den Ausgangslösungen betragen 0,1 mol

19-09-2000

Tic98/G021/WO

5

bis 9,1 mol Ti(IV)-Verbindung/l Lösungsmittel und 0,01 mol bis 1 mol Al-Verbindung/l, insbesondere 0,2 mol bis 5 mol Ti(IV)-Verbindung und 0,02 mol bis 0,2 mol Al-Verbindung.

Zur Umsetzung der Komponenten wird die Ti(IV)-Komponente zu der Al-

- 5 Komponente gegeben. Die Dosierzeit beträgt 0,1 min bis 60 min, vorzugsweise 1 min bis 30 min. In Abhängigkeit von der Temperatur ist die Umsetzung nach 1 min bis 600 min beendet. Cerimetrisch beträgt die Ti(III)-Ausbeute mindestens 95%.

Die Polymerisation wird in Suspension in einer oder mehreren Stufen,

- 10 kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur beträgt 30 °C bis 130 °C, vorzugsweise 50 °C bis 90 °C. Entsprechend den Anforderungen an die Schüttdichte des Polymeren wird der Ethylenpartialdruck eingestellt. Er beträgt weniger als 4 Mpa, und zwar 0,05 Mpa bis 4 Mpa, bevorzugt 0,02 Mpa bis 2 Mpa, besonders bevorzugt 0,04 Mpa bis 1 Mpa. Wie bei Ziegler-Natta Polymerisationen üblich, wird als Kokatalysator eine Aluminiumorganische
- 15 Verbindung verwendet. Die Aluminiumkomponente wird dem Suspensionsmittel in Relation zur Ti-Komponente im Verhältnis Al:Ti von 1 : 1 bis 30 : 1 zugefügt. Das bevorzugte Verhältnis Al:Ti beträgt von 2 : 1 bis 20 : 1.

Das Reaktionsmedium für die Polymerisation ist wie bei Ziegler-Natta-

- 20 Polymerisationen üblich ein inertes Lösungsmittel, wie Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Nonan, Decan sowie deren höhere Homologen und Isomere als reine Substanz oder deren Mischungen. Das Lösungsmittel wird vor Verwendung von Katalysator-Giften, wie Sauerstoff, Feuchtigkeit oder Schwefelverbindungen befreit.

Die Molmassen der Polymerisate lassen sich in bekannter Weise durch die Zufuhr entsprechender Komponenten einstellen. Bevorzugt ist die Verwendung von

- 25 Wasserstoff. Das Verhältnis von Ethylenpartialdruck zu Wasserstoffpartialdruck beträgt von 0,5 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 8 : 1.

Durch Zusatz von 1-Olefinen können wie bekannt neben Ethylenhomopolymeren auch entsprechende Copolymere erhalten werden.

19-09-2000

PCT/EP99/07085

DESC

Tic98/G021/WO

6

Das Polymer wird unter Inertgas vom Suspensionsmittel abgetrennt und im Wirbelbett getrocknet. Bei Verwendung hochsiedender Kohlenwasserstoffe wird das Reaktionsprodukt zuvor einer Wasserdampfbehandlung unterzogen.

Das Suspensionsmittel wird direkt in den Polymerisationsreaktor zurückgeführt.

- 5 Dem Polymer können Additive zur Stabilisierung, wie die üblichen Salze langkettiger Fettsäuren, wie Calcium-, Zink- oder Magnesiumstearat zugesetzt werden.

Zur Beschreibung der Polymerisate werden die nachstehenden Werte angegeben:

- 10 mittlerer Korndurchmesser (d50): bestimmt durch Laserbeugung mit dem Korngrößenanalysator Helos-Rhodos Meß und Auswertesystem der Fa. Sympatec GmbH, optische Konzentration 4-7%,

Schüttdichte (SD): bestimmt nach DIN 53 466,

Schmelzindex (MFR): Der Schmelzindex 190/15 wurde nach ISO 1133 bestimmt. Als Stabilisator wurden 0,2% Ionol zugesetzt,

- 15 Viskositätszahl (VN): Die Bestimmung erfolgte nach ISO 1628-3 in Dekalin bei einer Konzentration von 0,1 g/dl. Zur Berechnung der Molmasse wird hieraus die Grenzviskosität (IV) nach der Martin-Gleichung berechnet,

B-Wert: Dieser Wert gibt als dimensionslose Größe Aufschluß über die Korngröße des Katalysators. Auf Basis des Replikationseffektes gilt folgender

- 20 Zusammenhang: $\log(\text{Katalysatorausbeute}) = 3 \times \log(d50) - B$. Je kleiner der B-Wert desto feinkörniger ist der mittlere Korndurchmesser des Katalysators.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

Katalysatorherstellung

GEÄNDERTES BLATT

Tic98/G021/WO

7

In einem 600 l-Behälter wurden unter Schutzgasüberlagerung 13 mol Isoprenylaluminium (IPRA) und 252 l Exxsol vorgelegt. Bei einer Anfangs-Temperatur von 8 °C – 13 °C wurde eine Lösung von Titantetrachlorid in Exxsol® D30 (Konzentration 3000 mmol/l) unter Rühren zudosiert, so daß sich in der Reaktionsmischung ein Verhältnis Ti : IPRA von 1 : 0,78 einstellte. Die Dosierzeit betrug 120 sec – 140 sec. Die Reaktion verlief exotherm und spontan. Die Temperatur stieg innerhalb von einer 4 min rasch um 5 °C an. Zur Nachreaktion wurde unter Kühlung 2 Stunden gerührt. Nach 15 Stunden wurde die obere Phase abdekantiert. Der Feststoff wurde mit 200 l Exxsol® D30 und 0,7 mol IPRA versetzt und zur Polymerisation eingesetzt.

Polymerisation

Die Polymerisation wurde in einer kontinuierlich betriebenen Anlage einstufig unter Rückführung des Suspensionsmediums durchgeführt. Als Suspensionsmittel diente eine Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von 140 °C – 170 °C (Exxsol® D30), die zuvor über Molekularsiebe und Aluminiumoxid gereinigt wurden. Die Polymerisation wurde in einem 40 l Reaktor bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C – 82 °C und einem Ethylenpartialdruck von 0.16 Mpa bis 0.27 Mpa durchgeführt.

Erfahrungsgemäß steigt bei einem Scale-up die Polymerschüttdichte um ca. 0.02 bis 0.05 g/l an.

Die Beispiele 5 und 6 wurden wie die Beispiel 1 bis 4 durchgeführt. Bei den Beispielen 5 und wurde der Katalysatoreinsatz von 0.95 mMolTi/kgPE auf die Hälfte abgesenkt. Um die geforderten Produkteigenschaften einhalten zu können, wurde sowohl die Reaktionstemperatur, als auch der Ethylenpartialdruck gegenüber den Beispielen 1 bis 4 erhöht.

Die Parameter und Meßergebnisse sind in der nachstehend aufgeführten Tabelle dargestellt.

GEÄNDERTES BLATT

Tic98/G021/WO

8

Tabelle

	Formier- temp. des Katalysators	Poly- temp.	p(C ₂ H ₄)	C ₂ H ₄ / H ₂	MFR 190/15	SD	d(50)	B-Wert	Beispiel
5	[°C]	[°C]	[bar]		[g/10min]	[g/l]	[µm]		
	9	70	2.20	2.04	1.6	163	97	3.52	1
	10	70	1.65	1.92	1.9	161	145	3.47	2
10	11	70	1.65	2.04	1.6	171	97	2.94	3
	12	70	1.68	2.23	1.8	187	84	2.80	4
	10	82	2.7	n.b.	1.4	190	172	3.41	5
	13	80	2.4	n.b.	1.4	230	85	2.42	6

GEÄNDERTES BLATT

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyethylen Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur mit
5 Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 30,
Schüttdichte von 0,05 g/cc bis 0,4 g/cc und
Korngröße 5 µm bis 300 µm, durch
Polymerisation der Monomeren mit einem Mischkatalysator, der hergestellt
10 wird, in dem eine Ti(IV)-Verbindung mit einer organischen Aluminium-
verbindung bei 20 °C bis 50°C in einem Suspensionsmittel innerhalb von
0,5 min bis 60 min umgesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer
Partikelstruktur nach Anspruch 1 mit
15 Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,3 g/10 min bis 10 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 3 bis 10,
Schüttdichte von 0,1 g/cc bis 0,4 g/cc und
Korngröße 20 µm bis 200 µm.
3. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer
20 Partikelstruktur nach Anspruch 1 oder 2 mit
Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 5 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4 bis 8,
Schüttdichte von 0,13 g/cc bis 0,3 g/cc und
Korngröße 60 µm bis 180 µm.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer
Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit
Schmelzindex (MFR 190/15) von 1,4 g/10 min bis 3 g/10 min,
Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 4 bis 8,

Tic98/G021/WO

10

Schüttdichte
Korngröße

von 0,15 g/cc bis 0,28 g/cc und
60 µm bis 160 µm.

5. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei
5 die Polymerisation bei einer Temperatur von 30 °C bis 130 °C und einem Druck von 0,05 Mpa bis 4 Mpa durchgeführt wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei
10 die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 °C bis 90 °C durchgeführt wird.
7. Verfahren zur Herstellung eines Polyethylen Homo- und/oder Copolymers mit irregulärer Partikelstruktur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei bei der Herstellung des Mischkatalysators die Konzentrationen
15 der Reaktanden in den Ausgangslösungen 0,1 mol bis 9,1 mol Ti(IV)-Verbindung/l Lösungsmittel und 0,01 mol bis 1 mol Al-Verbindung/l betragen.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 1998/G021 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 07085	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/09/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25/09/1998
Anmelder TICONA GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitslichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

T/EP 99/07085

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F4/655 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 485 006 A (SOLVAY) 13. Mai 1992 (1992-05-13) Beispiel 1 Tabelle I Beispiel 4R	1,6,7,9, 11
X	GB 2 028 844 A (SHELL INT RESEARCH) 12. März 1980 (1980-03-12) Vergleichbeispiele B,C	1,2,5,6
X	FR 2 202 107 A (SHELL INT RESEARCH) 3. Mai 1974 (1974-05-03) Beispiel 8	1,2,5,6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

T/EP 99/07085

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0485006	A	13-05-1992	BE 1003968 A	28-07-1992
			AT 135376 T	15-03-1996
			AU 649489 B	26-05-1994
			AU 8681991 A	14-05-1992
			BG 61192 B	28-02-1997
			CA 2055049 A	09-05-1992
			CN 1063111 A,B	29-07-1992
			CN 1110282 A,B	18-10-1995
			CS 9103400 A	13-05-1992
			DE 69117877 D	18-04-1996
			DE 69117877 T	31-10-1996
			ES 2087232 T	16-07-1996
			FI 915092 A	09-05-1992
			HK 219896 A	03-01-1997
			IE 74880 B	13-08-1997
			JP 4266911 A	22-09-1992
			MX 174327 B	06-05-1994
			NO 178435 B	18-12-1995
			PL 168852 B	30-04-1996
			PL 168898 B	31-05-1996
			PT 99401 A,B	30-09-1992
			RO 109849 A	30-06-1995
			SI 9111772 A	30-06-1997
			RU 2051155 C	27-12-1995
			TR 25407 A	01-03-1993
			US 5733979 A	31-03-1998
			US 5206198 A	27-04-1993
GB 2028844	A	12-03-1980	FR 2431509 A	15-02-1980
FR 2202107	A	03-05-1974	GB 1408611 A	01-10-1975
			AU 5948773 A	27-02-1975
			BE 803978 A	25-02-1974
			DE 2342416 A	11-04-1974
			IT 990394 B	20-06-1975
			JP 49123999 A	27-11-1974
			NL 7311562 A	09-04-1974
			ZA 7305763 A	31-07-1974

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 1998/G021 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07085	International filing date (day/month/year) 23 September 1999 (23.09.99)	Priority date (day/month/year) 25 September 1998 (25.09.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 4/655,		
Applicant TICONA GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 10 sheets.

RECEIVED

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

SEP 13 2001

TC 1700

RECEIVED
SEP 13 2001
TC 1700

Date of submission of the demand 17 April 2000 (17.04.00)	Date of completion of this report 08 November 2000 (08.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07085

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages _____, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages 1-8, filed with the letter of 19 September 2000 (19.09.2000),
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-7, filed with the letter of 19 September 2000 (19.09.2000),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 8-11
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

RECEIVED
 SEP 13 2001
 TC 1700

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07085

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The method claimed in the present application for producing irregularly shaped particles of a polyethylene homo- or copolymer having special characteristic properties is neither disclosed in nor suggested by the prior art as cited in the international search report.

Therefore the subject matter of Claims 1-7 of the present application meets the requirements of PCT Article 33(2) to (4).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07085

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

If the original disclosure according to page 4, line 15 is used as a basis, then the temperature range indicated in amended Claim 1 should extend from **-20°C** to 50°C. It appears that **20°C** to 50°C, the temperature range as indicated in amended Claim 1, line 11, is a typographical error.